

(19)



URZĄD  
PATENTOWY  
RZECZYPOSPOLITEJ  
POLSKIEJ

(10) **PL 243554 B1**

(12)

## Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **429936**

(22) Data zgłoszenia: **2019.05.15**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2020.11.16 BUP 24/2020**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2023.09.11 WUP 37/2023**

(51) MKP:

**C08G 63/66** (2006.01)

**C08G 63/668** (2006.01)

**C08J 3/18** (2006.01)

**C08K 5/10** (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

**PCC MCAA SPÓŁKA Z OGRANICZONĄ  
ODPOWIEDZIALNOŚCIĄ, Brzeg Dolny, PL  
PCC EXOL SPÓŁKA AKCYJNA, Brzeg Dolny, PL**

(72) Twórca(-y) wynalazku:

**ALINA JAKÓB, Wrocław, PL  
MARTA KAWA, Miękinia, PL  
MAGDA BILUT, Dębica, PL  
PAULINA SZCZEPANIAK, Brzeg Dolny, PL  
MARCIN BARTMAN, Wrocław, PL**

(74) Pełnomocnik:

**Rafał Witek, Wrocław, PL**

(54) Tytuł:

**Surfaktanty stanowiące kopolimer kwasu cytrynowego, alkoholu monohydroksylowego  
oraz polioksypropylendiolu oraz ich zastosowanie**

**PL 243554 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku są nowe biodegradowalne surfaktanty polimerowe stanowiące kopolimer kwasu cytrynowego, alkoholu monohydroksylowego oraz polioksypropylenodiolu (Rokopol D450). Związki według wynalazku nadają się do stosowania jako plastyfikatory do tworzyw sztucznych, zwłaszcza biodegradowalnych tworzyw sztucznych.

Zgłoszenie WO90/01521 opisuje biodegradowalne tworzywa sztuczne uzyskiwane na bazie polilaktydu (tj. poli(kwas mlekowy), w skrócie PLA) plastyfikowane pozostałościami kwasu mlekowego lub laktydu, a także tworzywa sztuczne uzyskiwane z mieszaniny PLA i polimerów poliolefinowych takich jak PVC, PE, PVA itp.

Aktualnie, dostępne plastyfikatory monomeryczne i polimeryczne, które są stosowane jako dodatki plastyfikujące do tworzyw sztucznych, a w szczególności do PLA i PVC to głównie monomeryczne estrы kwasu cytrynowego takie jak: cytrynian tributyłu, acetylocytrynian tributyłu, acetylocytrynian trytyłu, a także triocetan gliceryny, tereftalan dioktyłu, adypinian dioktyłu czy bursztynian dioktyłu, przy czym coraz większe znaczenie odgrywają również plastyfikatory polimeryczne występujące jako poliestry na bazie kwasu adypinowego o masie molowej od 800 do 6000 g/mol oraz poliestry na bazie kwasu sebacynowego (patrz US6235825, JP2002146170, US5726220, WO2008075775). Ze względu na brak szkodliwych właściwości dla organizmu ludzkiego, produkty te nazywane są zielonymi plastyfikatorami. Zastosowanie zielonych plastyfikatorów jest szerokie, ponieważ znajdują one zastosowanie m.in. w produktach takich jak: zabawki, sprzęt i urządzenia medyczne w tym rurki, opakowania na krew, kroplówki, stenty wykonane z PLA, folie i biodegradowalne opakowania, zwłaszcza dedykowane do żywności oraz sztucce, talerze, miski lub kubki. Ponadto plastyfikatory oparte na estrach kwasów cytrynowego, bursztynowego, tereftalowego, sebacynowego czy adypinowego znajdują zastosowanie w produktach takich jak: kable, dodatki do tapet, membran dachowych, elementy konstrukcyjne w samochodach (wewnętrzne i zewnętrzne), czy uszczelki w chłodziarkach.

Kluczowe parametry charakteryzujące efektywność plastyfikatora w plastyfikacji tworzywa to: wysoka odporność na ekstrakcję rozpuszczalnikową, w tym rozpuszczalniki organiczne i wodę, niska migracja i lotność plastyfikatora z tworzywa oraz w czasie przechowywania wykonanego z niego wyrobu finalnego.

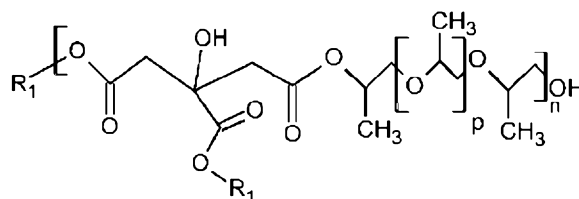
Wadą dostępnych plastyfikatorów monomerycznych jest ich nadmierna migracja z tworzywa, a w szczególności z PLA, postępująca w czasie użytkowania tworzywa oraz w podwyższonych temperaturach. Migracja plastyfikatora jest m.in. konsekwencją jego niskiej masy cząsteczkowej, struktury molekularnej, która przyczynia się do niewystarczającej kompatybilności z tworzywem jak również z pozostałymi składnikami formulacji. Migracja plastyfikatora prowadzi do takich niepożądanych efektów jak dezintegracja struktury finalnego produktu, odbarwienie, utrata właściwości fizycznych np. zwiększona kruchość, brak odporności na rozciąganie.

Celem wynalazku jest dostarczenie nowych związków – surfaktantów polimerowych – nadających się do stosowania jako plastyfikatory, zwłaszcza do biodegradowalnych tworzyw sztucznych takich jak polimery zawierające PLA. Pożądane jest, aby nowe plastyfikatory cechowały się także biodegradowalnością oraz obniżoną migracją z tworzywa. Jednocześnie pożądane jest, aby były to związki powierzchniowo czynne, obniżające napięcie powierzchniowe na granicy faz woda-powietrze oraz posiadające łatwość tworzenia miceli (niskie stężenie cmc).

Szczególnym celem niniejszego wynalazku jest dostarczenie możliwości uzyskania kompozycji poli(kwasu mlekowego) o znacznie poprawionym wydłużeniu przy zerwaniu i udarności przy zachowaniu przejrzystości i zapewnieniu dobrych właściwości uwalniania formy po przetworzeniu.

W szczególnej realizacji wynalazku pożądana jest możliwość wykorzystania nowych plastyfikatorów do polimerowych produktów kosmetycznych takich jak lakiery do paznokci.

Przedmiotem wynalazku jest surfaktant polimerowy będący polieteroestrem stanowiący kopolimer kwasu cytrynowego, alkoholu monohydroksylowego oraz polioksypropylenodiolu (Rokopol D450) i będący związkiem o wzorze:



gdzie:

$R_1$  oznacza resztę alkoholu monohydroksylowego wybranego spośród alkoholu: 2-etyloheksylowego, kaprylowego, kaprynowego, laurylowego, mirystylowego, cetylowego, palmitooleinowego lub stearylowego lub izostearylowego lub elaidynowego lub oleinowego lub linolowego, elaidolinolowego lub linolenowego lub rycynolowego, arachidyłowego, behenyłowego lub erucyłowego,

$n$  – jest liczbą naturalną z zakresu 2–4, natomiast

$p$  – jest liczbą naturalną z zakresu 5–6.

Korzystnie, surfaktant polimerowy według wynalazku jest wybrany spośród:

- kopolimeru kwasu cytrynowego, alkoholu laurylowego oraz polioksypropylenodiolu (Rokopol D450), przy czym średnia masa molowa tego kopolimeru wynosi 2649 g/mol,
- kopolimeru kwasu cytrynowego, alkoholu 2-etyloheksyloвого lub kaprylowego oraz polioksypropylenodiolu (Rokopol D450), przy czym średnia masa molowa tego kopolimeru wynosi 2425 g/mol,
- kopolimeru kwasu cytrynowego, alkoholu kaprynowego oraz polioksypropylenodiolu (Rokopol D450), przy czym średnia masa molowa tego kopolimeru wynosi 2537 g/mol,
- kopolimeru kwasu cytrynowego, alkoholu mirystylowego oraz polioksypropylenodiolu (Rokopol D450), przy czym średnia masa molowa tego kopolimeru wynosi 2761 g/mol,
- kopolimeru kwasu cytrynowego, alkoholu cetylowego oraz polioksypropylenodiolu (Rokopol D450), przy czym średnia masa molowa tego kopolimeru wynosi 2873 g/mol,
- kopolimeru kwasu cytrynowego, alkoholu stearylowego oraz polioksypropylenodiolu (Rokopol D450), przy czym średnia masa molowa tego kopolimeru wynosi 2985 g/mol,
- kopolimeru kwasu cytrynowego, alkoholu arachidyłowego oraz polioksypropylenodiolu (Rokopol D450), przy czym średnia masa molowa tego kopolimeru wynosi 3099 g/mol lub
- kopolimeru kwasu cytrynowego, alkoholu behenyłowego oraz polioksypropylenodiolu (Rokopol D450), przy czym średnia masa molowa tego kopolimeru wynosi 3211 g/mol.

Kolejnym przedmiotem wynalazku jest zastosowanie surfaktanta polimerowego określonego powyżej jako plastyfikatora, zwłaszcza do wytwarzania tworzyw sztucznych lub lakierów. Korzystnie, wytwarzanym lakierem jest lakier do paznokci. Korzystnie, wytwarzanym tworzywem sztucznym jest tworzywo zawierające poli(kwas mlekowy) lub poli(chlorek winylu). Prezentowane surfaktanty polimerowe o właściwościach plastyfikujących wyróżniają się możliwością zaprojektowania ich struktury poprzez zwiększenie lub zmniejszenie jednostek hydrofilowych lub hydrofobowych w łańcuchu cząsteczki wyrażone poprzez współczynnik HLB. Projektowanie struktury surfaktantu polimerowego o właściwościach plastyfikujących możliwe jest dzięki zastosowaniu nowatorskiej metody wytwarzania, której efektem jest ścisła kontrola budowy łańcucha i dostosowanie struktury molekularnej plastyfikatora do struktury docelowego tworzywa, a przede wszystkich PLA.

Prezentowane surfaktanty polimerowe o właściwościach plastyfikujących wykazują właściwości powierzchniowo czynne, ponieważ obniżają napięcie powierzchniowe na granicy faz woda-powietrze w zakresie 33–36 mN/m w roztworze 0,1% w temperaturze pomiaru 25°C, a także w tych warunkach posiadają cmc, tj. krytyczne stężenie micelizacji poniżej 1 g/l. Produkty te można scharakteryzować poprzez HLB. Wartość współczynnika HLB związków według wynalazku wynosi od 2 do 3,5. Dzięki temu nadają się one do stosowania jako emulgator W/O, dodatek plastyfikujący, jako modyfikator reologii, lub jako dyspergator.

W dalszej części opisu omówione zostały szczególne realizacje związków według wynalazku. Ich właściwości fizykochemiczne zostały podsumowane w poniższej tabeli

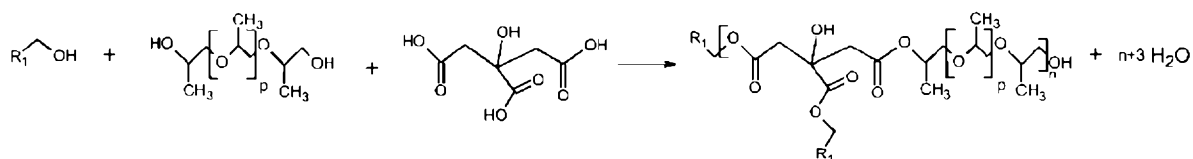
Tabela 1. Właściwości fizykochemiczne związków według wynalazku

| Postać w 25°C     | Postać w 40°C   | Zawartość wody | HLB (Z NMR)* | Barwa (Hazen) | Zapach   | Gęstość w 40°C (g/ml) | Lepkość w 40°C (cP) | Rozpuszczalność w wodzie |
|-------------------|-----------------|----------------|--------------|---------------|----------|-----------------------|---------------------|--------------------------|
| Białe ciało stałe | Bezbarwna ciecz | <0,2 %         | 2,9          | < 40,0        | bezwonny | 0,960 – 0,980         | 80,0-160,0          | nierozpuszczalny         |

\*Wielkość HLB wyznaczono eksperymentalnie przy pomocy badań  $^1\text{H}$  NMR.

Opis sposobu syntezy

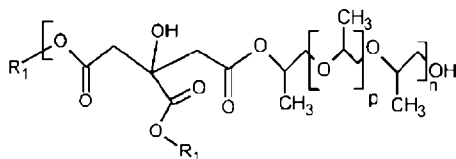
Ogólny schemat syntezy związków według wynalazku został przedstawiony poniżej:



Związki według wynalazku można uzyskać poprzez zastosowanie katalizowanego procesu estryfikacji i/lub transestryfikacji z wykorzystaniem kwasów organicznych oraz alkoholi organicznych mono- i polihydroksylowych. Istotą procesu jest zastosowanie dwufunkcyjnego układu katalicznego złożonego z: katalizatora heterofazowego typu żywicy jonowymiennej oraz homofazowego w postaci organicznych związków cyny i/lub tytanu. Dzięki zastosowaniu dwufunkcyjnego układu reakcyjnego uzyskuje się wysoki stopień konwersji surowców wynoszący >95%. Otrzymane w taki sposób produkty mają charakter polietereoestrów i charakteryzują się ściśle określoną masą cząsteczkową oraz właściwościami powierzchniowo czynnymi odzwierciedlonymi przez współczynnik HLB. Dodatkowo, zastosowanie mieszaniny adsorbentów w trakcie syntezy pozwala usunąć z mieszaniny reakcyjnej resztki katalizatora oraz uzyskać produkty o niskiej barwie końcowej. Dzięki takiemu procesowi syntezy otrzymane surfaktanty polimerowe nadają się do stosowania jako emulgatory O/W w formulacjach kosmetycznych, solubilizatory oraz dodatki plastyfikujące tworzywa sztuczne.

Dla lepszego wyjaśnienia istoty wynalazku poniżej przedstawiono opisy jego przykładowych realizacji.

**Przykład 1.** Polietereoester zbudowany z kwasu cytrynowego, alkoholu laurylowego, Rokoplu D450



$R_1$  – alkohol laurylowy  $C_{12}$ ,  $n \in 3$ ,  $p \in 5 - 6$

Średni ciężar cząsteczkowy [g/mol] = 2649

Opis wytwarzania

W reaktorze przepływowym umieszcza się 0,3 dm<sup>3</sup> złoża katalizatora heterofazowego w postaci silnej kwaśnej żywicy jonowymiennej (Amberlyst A46). Do reaktora mieszalnikowego wprowadza się 243,0 g alkoholu laurylowego wraz z 337,0 g Rokoplu D450, uruchamia się mieszadło mechaniczne oraz ogrzewanie płaszczowe reaktora mieszalnikowego. Następnie uruchamia się pompę próżniową, która wytwarza podciśnienie 500 mmHg. Kolejno uruchamia się przepływ wody o temperaturze 25°C przez skraplacz oraz uruchamia się barbotaż roztworu reakcyjnego azotem w ilości 5 Ndm<sup>3</sup>/h. W momencie osiągnięcia w reaktorze mieszalnikowym temperatury 60°C rozpoczyna się dozowanie 78,75 g kwasu cytrynowego. W trakcie dozowania pozostałych składników mieszaniny reakcyjnej załącza się grzanie elektryczne kolumny destylacyjnej oraz ogrzewanie płaszczowe reaktora przepływowego. Po zadozowaniu całości kwasu cytrynowego i jego całkowitego rozpuszczenia się oraz osiągnięciu temperatury 105°C przez roztwór reakcyjny rozpoczyna się proces destylacji pod ciśnieniem 500 mmHg.

Opary wody i alkoholu opuszczają reaktor do kolumny destylacyjnej. Pary wody i alkoholu skrapla się w skraplaczu i separatorze po czym kieruje się je do rozdzielacza. Odwodniony alkohol przelewem z rozdzielacza kieruje się do kolumny destylacyjnej a wodę magazynuje się w odpowiednim zbiorniku operacyjnym. Po ustabilizowaniu się procesu destylacji uruchamia się pompę cyrkulacyjną, która zapewnia stały przepływ mieszaniny reakcyjnej przez złożę katalizatora heterofazowego w ilości 2,0 dm<sup>3</sup>/h i prowadzi proces estryfikacji i transestryfikacji usuwając ze strefy reakcji powstającą w syntezie wodę i alkohol. W reaktorze utrzymuje się temperaturę 105°C, obroty mieszadła w zakresie 15,0 rad/s, ciśnienie na stałym poziomie 500 mmHg, azot 5 Ndm<sup>3</sup>/h. Skroploną wodę gromadzi się w odpowiednich zbiornikach. Po osiągnięciu wymagającego stężenia wody (0,02% m/m) i oznaczeniu liczby kwasowej (42,3 mgKOH/g) rozpoczyna się dozowanie katalizatora homofazowego do układu syntezy, który jest roztworem 1,5% katalizatora cynowego w alkoholu laurowym. Po zadozowaniu katalizatora homofazowego temperaturę mieszaniny reakcyjnej podwyższa się do 173°C i obniża się ciśnienie do 250 mmHg. Po ustabilizowaniu się temperatury mieszaniny reakcyjnej do układu reakcyjnego dozuje się 78,75 g kwasu cytrynowego, a następnie po zakończeniu dozowania kwasu dozuje się 70,0 g alkoholu laurylowego i 20 g Rokopolu D450. Proces estryfikacji kończy się w momencie, gdy roztwór reakcyjny osiągnie liczbę kwasową 1,85 mgKOH/g i zawartość wody 0,02% m/m. W temperaturze 105°C do reaktora mieszalnikowego dozuje się 30,0 g wody demineralizowanej w celu zakończenia procesu syntezy nisko-, -i/lub średniocząsteczkowych polimerowych związków powierzchniowo czynnych. Kiedy mieszanina porealizacyjna wychłodzi się do temperatury 85°C dozuje się 3,0 g mieszaniny adsorbentów składającej się z 0,5 g węgla aktywnego, 1,5 g ziemi okrzemkowej, 1,0 g zasadowej żywicy jonowymiennej Amberlyst A26OH. Proces kontaktowania prowadzi się przez 5 godzin w temperaturze 80°C pod barbotażem azotu w ilości 2,5 dm<sup>3</sup>/h, utrzymując równomiernie zawieszoną zawiesinę w przestrzeni roboczej reaktora. Po procesie rafinacji polimerowych związków powierzchniowo czynnych, produkt filtruje się w temperaturze 90°C pod ciśnieniem azotu 1 Mpa.

Tabela 2. Parametry fizykochemiczne charakteryzujące otrzymany produkt:

| Średni ciężar cząsteczkowy (M <sub>w</sub> ), g/mol | Indeks HLB | Barwa w skali Pt-Co, Hazen | Zawartość wody, % w/w | Liczba kwasowa, [mg KOH/g] | Liczba hydroksylowa [mg KOH/g] | Lepkość [mPas · s] | Gęstość, [g/ml] |
|-----------------------------------------------------|------------|----------------------------|-----------------------|----------------------------|--------------------------------|--------------------|-----------------|
| 2649                                                | 2,9        | <40                        | <0,2                  | <0,5                       | 75-90                          | 80-160             | 0,960-0,980     |

#### Metody analityczne

##### 1. Pomiar współczynnika HLB

Próbkę polieteroestru w ilości 5–7 mg przeniesiono do próbnika NMR i rozpuszczono w 660 µL deuterowanego, odkwaszonego chloroformu (CDCl<sub>3</sub>). Wykonano pomiar <sup>1</sup>H NMR w temperaturze pokojowej, pod ciśnieniem atmosferycznym na aparacie Spektrometr Bruker Avance III 600 MHz. Następnie na podstawie zebranych widm protonowych wyznaczono współczynniki hydrofilowo-hydrofobowe dla każdego z produktów.

##### 2. Pomiar napięcia powierzchniowego i wyznaczenie cmc (krytycznego stężenia micelizacji)

Do zlewki pojemności 100 ml dodano próbkę polieteroestru w ilości 0,1 g i uzupełniono wodą demineralizowaną do 100 g. Tak przygotowany roztwór termostatowano przez okres 1 godziny w temperaturze 25°C. Do naczynka tensjometru K100C firmy Kruss wprowadzono 50 ml uzyskanego roztworu. Zmierzono napięcie powierzchniowe metodą płytki platynowej w temperaturze 25°C.

W celu wykonania pomiaru cmc, przygotowano kolbę miarową pojemności 200 ml i umieszczono w niej 0,4 g badanej próbki. Do kreski wprowadzono wodę demineralizowaną. Do naczynka pomiarowego tensjometru wprowadzono 50 ml badanego roztworu o stężeniu 2 g/l i rozpoczęto pomiar napięcia powierzchniowego. W kolejnym etapie dozowano wodą demineralizowaną w celu uzyskania zależności napięcia powierzchniowego od stężenia badanego produktu. Wyznaczono cmc jako punkt przecięcia krzywych z uzyskanych zależności.

3. Barwa w skali Pt-Co (w skali Hazena)  
10 ml ciekłej próby wlane do szklanej kuwety o średnicy 24 mm. Barwę badano w trzech powtórzeniach, w trybie transmitancji Regular Transmission. Pomiędzy każdym powtórzeniem obracano kuwetę o 45°. Pomiar barwy wykonano na Spektrofotometrze VISTA firmy Hunter Lab, źródło światła LED, długość optyczna 100 mm.
4. Przygotowanie próbki do pomiarów  
Próbki polietereoestrów w temperaturze pokojowej mają postać ciała stałego. Przed pomiarem w celu ich stopienia próbki ogrzewano przez 1 godzinę w temperaturze 40°C.
5. Pomiar gęstości  
3 ml ciekłej próby za pomocą strzykawki dozowano do celi pomiarowej. Gęstość badano przy użyciu gęstościomierza DA 640 firmy EKMA w temperaturze 40°C, w czasie 60 sekund.
6. Pomiar lepkości  
Lepkość oznaczono za pomocą reometru RST-CPS typu Cone and Plate, Brookfield Engineering, połączonego z kriostatem PolyScience. Do pomiaru zastosowano wrzeciono typu: RCT-75-1. 2 ml ciekłej próby za pomocą strzykawki zadozowano na dolną płytkę pomiarową. Pomiar lepkości przeprowadzono w czasie 60 sekund dla 60 punktów pomiarowych, w temperaturze 40°C, przy prędkości obrotów wrzeciona od 10 do 15 rpm.
7. Pomiar zawartości wody  
Zawartości wody w zakresie od 0,001% do 2% oznaczono metodą Karla Fischera na kulometrze 917 firmy Metrohm za pomocą anolitu A (o składzie: metanol, chloroform, imidazol, dwutlenek siarki). 1 g ciekłej próby za pomocą strzykawki z igłą dozowano przez septę do celi pomiarowej. Pomiar wykonywano w dwóch powtórzeniach.
8. Oznaczanie liczby kwasowej  
Oznaczanie liczby kwasowej wykonano za pomocą miareczkowania klasycznego. 1 g ciekłej próby umieszczono w kolbie stożkowej o poj. 100 ml, dodano 25 ml rozpuszczalnika (mieszanka: ksilen/etanol) oraz 3 krople wskaźnika (mieszanka: oranż metylowy i błękit bromotymolowy). Roztwór zmiareczkowano 0,1 M KOH w etanolu do zmiany zabarwienia.
9. Oznaczanie liczby hydroksylowej  
Oznaczanie liczby hydroksylowej wykonano za pomocą miareczkowania klasycznego. 1 g ciekłej próby umieszczono w kolbie okrągłodennej z mieszadłem, następnie dodano 5 ml octanu etylu. Zamkniętą kolbkę umieszczono w łaźni wodnej o temp. 50°C i mieszano do całkowitego rozpuszczenia się próby. Następnie do roztworu dodano 5 ml czynnika acetylującego i kontynuowano mieszanie przez 15 minut. Po tym czasie dodano 2 ml wody demineralizowanej (cały czas mieszając), a następnie 10 ml mieszaniny pirydyna/woda (3:1). Roztwór wyjęto z łaźni, mieszano dodatkowo przez 5 minut. Dodatkowo dodano 10 ml mieszaniny ksilen/etanol m/m (1:1) i wskaźnik (mieszanka: oranż metylowy i błękit bromotymolowy) i miareczkowano 0,5 M KOH w etanolu do zmiany zabarwienia.

**Przykład 2.** Polietereoester zbudowany z kwasu cytrynowego, 2-etyloheksanolu lub alkoholu kaprylowego, polioksypropylenodiolu (Rokopol D450).

Syntezę polietereoestru na bazie kwasu cytrynowego, polioksypropylenodiolu (Rokopol D450) prowadzi się tak jak w przykładzie 1 z tą różnicą, że w pierwszym etapie zamiast alkoholu laurylowego stosuje się 170,0 g 2-etyloheksanolu lub alkoholu kaprylowego, a w drugim etapie zamiast alkoholu laurylowego stosuje się 60,0 g 2-etyloheksanolu lub alkoholu kaprylowego.

**Przykład 3.** Polietereoester zbudowany z kwasu cytrynowego, alkoholu kaprynowego, polioksypropylenodiolu (Rokopol D450).

Syntezę polietereoestru na bazie kwasu cytrynowego oraz polioksypropylenodiolu (Rokopol D450) prowadzi się tak jak w przykładzie 1 z tą różnicą, że w pierwszym etapie zamiast alkoholu laurylowego stosuje się 207,4 g alkoholu kaprynowego, a w drugim etapie zamiast alkoholu laurylowego stosuje się 72,8 alkoholu kaprynowego.

**Przykład 4.** Polietereoester zbudowany z kwasu cytrynowego, alkoholu mirystylowego, polioksypropylenodiolu (Rokopol D450). Syntezę polietereoestru na bazie kwasu cytrynowego oraz polioksypropylenodiolu (Rokopol D450) prowadzi się tak jak w przykładzie 1 z tą różnicą, że w pierwszym etapie zamiast alkoholu laurylowego stosuje się 280,9 g alkoholu mirystylowego, a w drugim etapie zamiast alkoholu laurylowego stosuje się 98,6 g alkoholu mirystylowego.

**Przykład 5.** Polietereoester zbudowany z kwasu cytrynowego, alkoholu cetylowego lub palmitoleinowego, polioksypropylenodiolu (Rokopol D450).

Syntezę polieteroestru na bazie kwasu cytrynowego oraz polioksypropylenodiolu (Rokopol D450) prowadzi się tak jak w przykładzie 1 z tą różnicą, że w pierwszym etapie zamiast alkoholu laurylowego stosuje się 317,6 g alkoholu cetylowego lub palmitooleinowego, a w drugim etapie zamiast alkoholu laurylowego stosuje się 111,5 g alkoholu cetylowego lub palmitooleinowego.

**Przykład 6.** Polieteroester zbudowany z kwasu cytrynowego, alkoholu stearylowego lub stearylowego lub izostearylowego lub elaidynowego lub oleinowego lub linolowego lub elaidolinolowego lub linolenowego lub rycynolowego oraz polioksypropylenodiolu (Rokopol D450).

Syntezę polieteroestru na bazie kwasu cytrynowego oraz polioksypropylenodiolu (Rokopol D450) prowadzi się tak jak w przykładzie 1 z tą różnicą, że w pierwszym etapie zamiast alkoholu laurylowego stosuje się 354,4 g alkoholu stearylowego lub izostearylowego lub elaidynowego lub oleinowego lub linolowego lub elaidolinolowego lub linolenowego lub rycynolowego, a w drugim etapie zamiast alkoholu laurylowego stosuje się 124,4 g alkoholu stearylowego lub izostearylowego lub elaidynowego lub oleinowego lub linolowego, elaidolinolowego lub linolenowego lub rycynolowego.

**Przykład 7.** Polieteroester zbudowany z kwasu cytrynowego, alkoholu arachydylowego oraz polioksypropylenodiolu (Rokopol D450)

Syntezę polieteroestru na bazie kwasu cytrynowego oraz polioksypropylenodiolu (Rokopol D450) prowadzi się tak jak w przykładzie 1 z tą różnicą, że w pierwszym etapie zamiast alkoholu laurylowego stosuje się 391,0 g alkoholu arachydylowego, a w drugim etapie zamiast alkoholu laurylowego stosuje się 137,3 g alkoholu arachydylowego.

**Przykład 8.** Polieteroester zbudowany z kwasu cytrynowego, alkoholu behenylowego oraz polioksypropylenodiolu (Rokopol D450).

Syntezę polieteroestru na bazie kwasu cytrynowego oraz polioksypropylenodiolu (Rokopol D450) prowadzi się tak jak w przykładzie 1 z tą różnicą, że w pierwszym etapie zamiast alkoholu laurylowego stosuje się 427,8 g alkoholu behenylowego lub erucylowego, a w drugim etapie zamiast alkoholu laurylowego stosuje się 150,2 g alkoholu behenylowego lub erucylowego.

Tabela 3. Masy molowe i HLB dla produktów z przykładów 1–8.

| Polieteroester | Średni ciężar molowy ( $M_w$ ),<br>g/mol | HLB |
|----------------|------------------------------------------|-----|
| Przykład 1     | 2649                                     | 2,9 |
| Przykład 2     | 2425                                     | 3,8 |
| Przykład 3     | 2537                                     | 3,6 |
| Przykład 4     | 2761                                     | 3,3 |
| Przykład 5     | 2873                                     | 3,2 |
| Przykład 6*    | 2985                                     | 3,0 |
| Przykład 7     | 3099                                     | 2,9 |
| Przykład 8**   | 3211                                     | 2,8 |

\* Średni ciężar cząsteczkowy dla związku zawierającego alkohol 2-etyloheksylowy oraz jego izomer

\*\*Średni ciężar cząsteczkowy dla związku zawierającego alkohol stearylowy oraz jego izomery

\*\*Średni ciężar cząsteczkowy dla związku zawierającego alkohol behenylowy oraz jego izomer

**Przykład 9.** Zastosowanie związków według wynalazku jako plastyfikatorów zawartych w formułacji lakierów do paznokci.

Związek otrzymany w dowolnym przykładzie 1–8 wykorzystano do wytworzenia przykładowej kompozycji lakieru do paznokci.

Składniki:

- nitroceluloza
- octan etylu: rozpuszczalnik
- octan butylu: rozpuszczalnik
- izopropanol: rozpuszczalnik, środek tłumiący (damping agent)

- pigment: Red No. 6 D&C Lake, Liquid
- absorber UV: benzophenone-1 dowolny związek z przykładu 1–8 – nowy, polimerowy plastifikator zastępujący powszechnie stosowany np. cytrynian acetyltributyłu (ATBC)

Kompozycję lakieru otrzymywano zgodnie z następującą procedurą:

1. Przygotowuje się mieszaninę rozpuszczalników składającą się z octanu etylu, octanu butylu, alkoholu izopropylowego – Mieszanina A.
2. W osobnym naczyniu rozpuszcza się dowolny związek z przykładu 1–8 w niewielkiej ilości rozpuszczalników (octan etylu i octan butylu 1:1 wag.), aż do uzyskania homogeniczności – Mieszanina B.

W osobnym naczyniu rozpuszcza się Absorber UV w Mieszaninie A. Całość miesza się przez 30 minut – Mieszanina C.

Wykonanie:

W pierwszym etapie procesu wprowadza się mieszaninę rozcieńczalników (Mieszanina A). Uru-  
chamia się mieszanie (150–200 rpm) i następnie dodaje się nitrocelulozę, która zostaje całkowicie za-  
nurzona w rozpuszczalniku. Dodaje się kolejno Mieszaninę B oraz Mieszaninę C i kontynuuje miesza-  
nie. W końcowym etapie dodaje się pigment.

Mieszanie (warunki: jest kontynuowane przez kilka godzin lub do czasu, aż wszystkie składniki  
będą kompletnie rozpuszczone. Proces przygotowania nitrocelulozy jest zakończony, kiedy roztwór jest  
klarowny, tzn. całkowicie przezroczysty. Roztwór nie może być mleczny i wykazywać obecności cząstek  
nierozpuszczalnych. Czysty lakier jest potem pompowany przez prasę filtrującą lub przepuszczany  
przez wirówkę, celem usunięcia wszystkich obcych materiałów lub nierozpuszczalne drobiny. Proces  
ten poprawiają połysk i klarowność roztworu. Przygotowanie lakierów bezbarwnych składa się z etapu  
rozpuszczania nitrocelulozy, dodatku plastifikatora, a etap dodawania pigmentu jest pomijany.

Analogiczne badania wykonano również dla innych przykładów związku według wynalazku. Ba-  
dano właściwości uzyskiwanej powłoki lakieru. W przeprowadzonych badaniach stwierdzono, że wła-  
ściwości powłoki uzyskanej z lakieru zawierającego związek według wynalazku są wyjątkowo korzystne.  
W szczególności poprawie uległy właściwości aplikacyjne, w tym: twardość powłoki (mierzona na pod-  
stawie tłumienia wahadła ustawionego na pomalowanej płytce do badań o dwóch grubościach lakieru,  
tj. 100 i 200  $\mu\text{m}$ ), adhezja lakieru do badanej powierzchni (przez pomiar przyczepności powłoki lakieru)  
oraz odporność na zarysowania (w wyniku pomiaru przy użyciu sklerometru) w odniesieniu do lakierów  
przygotowanych na powszechnie stosowanym plastifikatorze, tj. cytrynian acetyltributyłu (ATBC).

**Przykład 10.** Zastosowanie związków według wynalazku jako plastifikatorów do wytwarzania  
tworzyw sztucznych.

#### **Tworzywo PLA**

Składniki:

- PLA – Polilaktyd (poli(kwas mlekowy), (z ang. polylactic acid, polylactide)
- dowolny związek z przykładu 1–8 tj. nowy, polimerowy plastifikator
- skrobia lub TPS (skrobia termoplastyczna przygotowana na przykład ze skrobi natywnej  
i glicerolu jako plastifikatora skrobi lub innego plastifikatora skrobi)

Poniżej przedstawiono możliwość wykonania folii z tworzywa PLA,

Wykonanie:

W pierwszym etapie procesu miesza się PLA (30%–75% (w/w)) oraz plastifikator (3%–15%  
(w/w)) lub PLA (30%–75% (w/w)), plastifikator (3%–15% (w/w)) oraz skrobię (25%–50% (w/w)) lub PLA  
(30%–75% (w/w)), plastifikator (3%–15% (w/w)) oraz skrobię termoplastyczną (25%–50% (w/w)) w wy-  
tłaczarce dwuślimakowej o profilach temperatur 100–200°C i wytłacza. Uzyskane cylindryczne profile  
schładza się w łaźni wodnej w temperaturze 20–25°C i granuluje. W drugim etapie otrzymany granulat  
ponownie miesza się ze skrobią lub TPS i wytłacza w wytłaczarce dwuślimakowej o profilach temperatur  
100–160°C. W kolejnym etapie profile cylindryczne granuluje się i wytłacza w wytłaczarce jednoślima-  
kowej w celu wytworzenia folii metodą wytłaczania z rozdmuchem o profilach temperatur: 100–150°C.  
Otrzymaną folię sprawdza się pod kątem właściwości mechanicznych w tym oznacza się maksymalną  
siłę rozerwania w dwóch osiach oraz procentowe wydłużenie przy zerwaniu.

W przeprowadzonych badaniach stwierdzono, że właściwości tworzywa PLA uzyskanego z for-  
mulacji zawierającej jako plastifikator związek według wynalazku są wyjątkowo korzystne. W szczegól-  
ności znacząco zmniejszyła się temperatura zeszklenia PLA co wpłynęło na poprawę elastyczności  
tworzywa. Kompatybilność plastifikatora z polimerem pozwoliła na uzyskanie korzystnych właściwości

mechanicznych tworzywa przejawiające się jako zwiększenie wydłużenia przy zerwaniu, a także zwiększoną siłę rozerwania w dwóch osiach.

### Tworzywo PVC

Składniki:

- PVC (czyli polichlorek winylu))
- dowolny związek z przykładu 1–8, tj. nowy, polimerowy plastyfikator
- stabilizator: sole metali nieorganicznych lub mydła lub kompleksy metali lub związki cynoorganiczne lub związki epoksydowe lub organiczne fosforany lub inne, np. stabilizator Cd/Ba, stearynian wapnia.

Poniżej przedstawiono wykonanie tworzywa PVC metodą dry-blendu, tj. Wykonanie 1.

#### Wykonanie 1

W pierwszym etapie procesu, w temperaturze 70–80°C do komory miksera Fieldera wprowadza się PVC (60%–70% (w/w)) i ogrzewa przez około 4–8 minut. Następnie temperaturę ustawia się na 120–130°C i dodaje plastyfikator (30%–40% (w/w)) oraz stabilizator ((2%–5% (w/w))). Całość miesza się z prędkością 1000–1200 rpm do uzyskania temperatury 120°C przez około 10–15 minut. Po tym czasie mieszaninę rozładowuje się i schładza w komorze chłodzącej.

Następnie do komory miksera zaopatrzonego w ostrza typu rolkowego, przymocowanego do reometru Brabendera, wprowadza się mieszaninę dry-blendu w temperaturze 80–100°C. W dalszym etapie zwiększa się temperaturę do 200–220°C i miesza z prędkością 30–50 rpm. Po uzyskaniu żądanej temperatury, mieszaninę rozładowuje się i schładza w temperaturze 20–25°C. Mieszaninę dry-blendu wytłacza się pod ciśnieniem 35–40 MPa w temperaturze 110–200°C przez 5–7 minut za pomocą formy o wymiarach 150 mm x 150 mm x 2,3 mm lub 232 mm x 155 x 2,2 mm, a następnie chłodzi.

Poniżej przedstawiono wykonanie tworzywa PVC przez przygotowanie pasty PVC, tj. Wykonanie 2.

#### Wykonanie 2

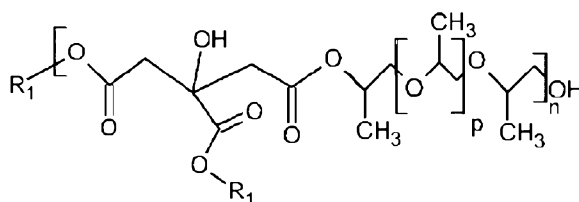
W moździerzu umieszcza się PVC oraz plastyfikator w stosunku masowym (10–12) : (12–15), następnie uciera się do uzyskania homogenicznej masy przez około 8 godzin. W kolejnym etapie całość odpowietrza się w suszarce próżniowej pod ciśnieniem 6–8 hPa oraz temperaturze 20–30°C przez około 48 godzin.

Badano właściwości uzyskanego tworzywa PVC z dodatkiem plastyfikatora stanowiącego niniejszy wynalazek. W przeprowadzonych badaniach stwierdzono, że uzyskane parametry są wyjątkowo korzystne.

W szczególności zmniejszenie migracji globalnej do wodnych płynów modelowych (w tym roztworu kwasu octowego, roztworu alkoholu etylowego) oraz do izooktanu (test substytucyjny) przez całkowite zanurzenie wg norm serii PN-EN 1186) z uwagi na większą molekulę związku według wynalazku w stosunku do powszechnie stosowanych polimerów, np. z grupy ftalanów. Uzyskane tworzywo PVC z dodatkiem plastyfikatora z przykładu 1–8, wykazuje również porównywalne właściwości do obecnie stosowanych plastyfikatorów, tj. np. z grupy ftalanów. Porównywanymi parametrami były: wytrzymałość na rozciąganie, granica plastyczności, wydłużenie względne przy zerwaniu, wytrzymałość na rozdzielanie, twardość wg Shore'a A lub D, rezystywność, badanie DMA w trybie ścinania, wyznaczenie temperatury zeszklenia.

### Zastrzeżenia patentowe

1. Surfaktant polimerowy będący polieteroestrem stanowiący kopolimer kwasu cytrynowego, alkoholu monohydroksylowego oraz polioksypropylenodiolu (Rokopol D450) i będący związkiem o wzorze:



gdzie:

$R_1$  oznacza resztę alkoholu monohydroksylowego wybranego spośród alkoholu: 2 – etyloheksylowego, kaprynowego, kaprylowego, laurylowego, mirystylowego, cetylowego, palmitooleinowego lub stearylowego izostearylowego lub elaidynowego lub oleinowego lub linolowego, elaidolinolowego lub linolenowego lub rycynolowego, arachidyłowego, behenylowego lub erucylowego,

$n$  – jest liczbą naturalną z zakresu 2–4,

$p$  – jest liczbą naturalną z zakresu 5–6.

2. Surfaktant polimerowy według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jest wybrany spośród:
  - kopolimeru kwasu cytrynowego, alkoholu laurylowego oraz polioksypropylenodiolu (Rokopol D450), przy czym średnia masa molowa tego kopolimeru wynosi 2649 g/mol,
  - kopolimeru kwasu cytrynowego, alkoholu 2-etyloheksylowego lub kaprylowego oraz polioksypropylenodiolu (Rokopol D450), przy czym średnia masa molowa tego kopolimeru wynosi 2425 g/mol,
  - kopolimeru kwasu cytrynowego, alkoholu kaprynowego oraz polioksypropylenodiolu (Rokopol D450), przy czym średnia masa molowa tego kopolimeru wynosi 2537 g/mol,
  - kopolimeru kwasu cytrynowego, alkoholu mirystylowego oraz polioksypropylenodiolu (Rokopol D450), przy czym średnia masa molowa tego kopolimeru wynosi 2761 g/mol,
  - kopolimeru kwasu cytrynowego, alkoholu cetylowego oraz polioksypropylenodiolu (Rokopol D450), przy czym średnia masa molowa tego kopolimeru wynosi 2873 g/mol,
  - kopolimeru kwasu cytrynowego, alkoholu stearylowego oraz polioksypropylenodiolu (Rokopol D450), przy czym średnia masa molowa tego kopolimeru wynosi 2985 g/mol,
  - kopolimeru kwasu cytrynowego, alkoholu arachidyłowego oraz polioksypropylenodiolu (Rokopol D450), przy czym średnia masa molowa tego kopolimeru wynosi 3099 g/mol lub
  - kopolimeru kwasu cytrynowego, alkoholu behenylowego oraz polioksypropylenodiolu (Rokopol D450), przy czym średnia masa molowa tego kopolimeru wynosi 3211 g/mol.
3. Zastosowanie surfaktanta polimerowego określonego w zastrz. 1–2 jako plastyfikatora, zwłaszcza do wytwarzania tworzyw sztucznych lub lakierów.
4. Zastosowanie według zastrz. 3, **znamiennie tym**, że wytwarzanym lakierem jest lakier do paznokci.
5. Zastosowanie według zastrz. 3, **znamiennie tym**, że wytwarzanym tworzywem sztucznym jest tworzywo zawierające poli(kwas mlekowy) lub poli(chlorek winylu).